Zur Kenntnis des Verteilungssatzes in Lösungsmittelgemengen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen

philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau

eingereicht

und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

von

Alfred Kurzer

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Montag, den 13. März 1911, mittags 12 Uhr

im Musiksaale der Universität:

Vortrag:

„Über Kolloïde und kolloïdale Lösungen"

und

Promotion.

Breslau
Druck von H. Fleischmann
1911.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau.

Referent: Herr Prof. Dr. **Gadamer.**

Das mündliche Examen fand am 22. II. 1911 statt.

Meinem lieben Onkel

und dem

Andenken meiner Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im Winter-Semester 1909/10 und im Sommer-Semester 1911 im pharmaceutischen Institute der Kgl. Universität Breslau angefertigt.

Herrn Prof. Dr. W. Herz,

der mich zu dieser Arbeit anregte, gebührt für die liebenswürdige Unterstützung bei ihrer Ausführung und das ausserordentliche Interesse, das er mir immer entgegenbrachte, mein aufrichtigster Dank.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543115_0107

Es sei mir ferner gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Ladenburg,

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Hintze,

Prof. Dr. Gadamer,

und

Prof. Dr. Frech,

für das mir in reichem Masse erwiesene Wohlwollen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Ebenso danke ich den Herren

Dr. Baumann,

Dr. Wysogorski

und

Dr. Riegner

für die wesentliche Förderung, die meine Studien durch sie erfuhren.

Im Jahre 1872 veröffentlichten Berthelot und Jungfleisch[1]) eine Reihe von Versuchen in der Absicht, die Gesetzmässigkeiten zu zeigen, die bei der Extraktion eines gelösten Körpers durch eine zweite mit dem Lösungsmittel nicht mischbaren Flüssigkeit obwalten. Sie verfuhren dabei so, dass sie den zu untersuchenden Körper zunächst in einer bekannten Menge der einen Flüssigkeit lösten und dann diese Lösung mit einem bestimmten Volumen der zweiten mehrere Male längere Zeit energisch schüttelten. Nachdem sich die Lösungsmittel von einander getrennt hatten, stellten sie die in gleichen Volumen (10 ccm) der Flüssigkeitsschichten enthaltenen Mengen des gelösten Körpers fest Sie fanden dabei, dass das Verhältnis dieser Mengen, d. h. also das Verhältnis der räumlichen Konzentrationen des gelösten Körpers, entweder von vornherein konstant war, wie es sich bei der Verteilung von Jod oder Brom zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff ergab, oder aber einer Konstanz zustrebte, was bei einer Reihe von organischen Säuren, wie Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure u. a. der Fall war[2]).

Ihre Resultate fassten sie in die Worte zusammen:

„Die durch das gleiche Volumen zweier Flüssigkeiten gelösten Mengen stehen unter sich in einem bestimmten

---

[1]) Ann. chim. phys. 26, 396.

[2]) Für diese Säuren glaubte Berthelot dieses Verhältnis durch den Ausdruck

$$V = K - kp$$

wiedergeben zu können, wobei K und k zwei für jedes System spezifische Konstante und p die in 10 ccm der wässrigen Lösung enthaltenen Gramme des gelösten Körpers bedeuten.

Verhältnis. Wir bezeichnen dieses Verhältnis als Verteilungskoëffizienten. Er ist unabhängig von dem absoluten Volumen des Lösungsmittels, hängt aber von der Konzentration und der Temperatur ab.“

Berthelot[1]) wies auch schon darauf hin, dass der von ihm und Jungfleisch für das beschränkte Gebiet zweier Flüssigkeiten aufgefundenen Gesetzmässigkeit eine viel grössere Bedeutung zukomme. Nach seiner Meinung besteht sie auch

1. bei der Verteilung eines Gases zwischen einer Flüssigkeit und dem leeren Raum,

2. bei der Bildung eines gesättigten Dampfes über einer im Ueberschuss vorhandenen Flüssigkeit,

3. bei der Auflösung eines im Ueberschuss vorhandenen festen Körpers in einer Flüssigkeit,

4. bei der Bildung eines Gases durch beschränkte Zersetzung eines flüssigen oder festen Körpers.

Diese Ansicht von der allgemeinen Anwendbarkeit des Verteilungssatzes ist durch spätere Arbeiten vollauf bestätigt worden. Besonders war es Nernst[2]), der durch eine Reihe grundlegender Untersuchungen die volle Bedeutung des Verteilungssatzes klarlegte.

In seiner weitesten Fassung kann er heute in folgender Weise ausgesprochen werden:

„Bei gegebener Temperatur besteht für jede Molekelart ein konstantes Teilungsverhältnis zwischen zwei Phasen eines Systems, das unabhängig von der Gegenwart anderer Molekeln ist und für das es gleichgültig ist, ob diese mit jener sich in Umsetzung befinden oder nicht.“

Nernst[3]) gliedert die durch den Verteilungssatz ausgesprochenen Gesetzmässigkeiten weiterhin:

1) Besitzt der gelöste Stoff in beiden Lösungsmitteln das gleiche Molekulargewicht, so ist der Verteilungskoëffizient bei gegebener Temperatur konstant.

---

[1]) loc. cit. pag. 408.

[2]) Zeitschr. phys. Chem. 8, 110.

[3]) Nernst, Theoret. Chem. 4. Aufl. pag. 482.

2) Bei Gegenwart mehrerer gelöster Stoffe verteilt sich jede einzelne Molekelgattung so, als ob die andern nicht zugegen wären.

3) Befindet sich der gelöste Stoff nicht in einem einheitlichen Molekularzustande, sondern ist er in Dissociation begriffen, so gilt Satz 1 für jede der bei der Umsetzung entstandenen Molekelgattungen, was auch unmittelbar aus Anwendung des Satzes 2 sich ergibt.

Es ist also jetzt mit der Anschauung Berthelots gebrochen, dass der Teilungskoëffizient von der Konzentration des zu verteilenden Stoffes abhängig sei. Die Inkonstanz, die Berthelot und Jungfleisch bei der Verteiluug von organischen Säuren zwischen Wasser und Aether erhielten, führt Nernst z. T. auf den Umstand zurück, dass im Gegensatz zu der Voraussetzung, die die beiden genannten Forscher treffen wollten, Wasser und Aether nicht unbeträchtlich mit einander mischbar sind, und dass diese gegenseitige Löslichkeit von der Konzentration anwesender dritter Molekelgattungen abhängig ist. Bei hohen Konzentrationen kann die zuletzt erwähnte Tatsache sehr leicht zu einer Inkonstanz des Koëffizienten führen.

Die Inkonstanz des Verteilungskoëffizienten kann aber noch andere Gründe haben. So hatte Beckmann bei Messungen der Gefrierpunktserniedrigung, die Benzol durch Phenol erleidet, das Molekulargewicht dieses Körpers bedeutend über seinem normalen Werte gefunden. Daher lag die Vermutung nahe, dass das Benzol das Phenol sowie einige andere in ihm gelöste Stoffe zur Bildung von Doppelmolekeln anrege.

Nernst versuchte diese Vermutung mit Hilfe des Verteilungsatzes zu beweisen. Er ging dabei von folgender Voraussetzung aus. Wird z. B. Benzoësäure zwischen Wasser und Benzol verteilt, und bildet sie in diesem vorwiegend Doppelmolekeln, während sie in jener in einfacher Form vorhanden ist, so kann, falls in gleichen Volumen Wasser und Benzol c_1 und c_2 Gramm Säure gelöst sind

der Quotient $\frac{c_1}{c_2}$ unmöglich konstant sein. Denn für die Bildung der Benzoësäuredoppelmolekeln B aus den einfachen A gilt die Gleichung

$$2A = B.$$

Das Massenwirkungsgesetz verlangt dann für den Gleichgewichtszustand

$$A^2 = kB,$$

falls A und B zugleich die Konzentrationen ausdrücken. Ist nun A gegenüber B verschwindend klein, so ergibt sich aus dem Verteilungssatz, dass nicht

$$\frac{c_1}{c_2} \text{ sondern nur } \frac{\sqrt{c_1}}{c_2}$$

konstant sein kann. In der Tat rechtfertigen die Versuchsergebnisse die von Nernst gezogenen Schlüsse. Er erhielt nämlich bei der Verteilung von Benzoësäure zwischen Wasser und Benzol folgende Werte (c_1 und c_2 Anzahl g Säure in 10 ccm Wasser und Benzol).

c_1	c_2	$c_1 : c_2$	$c_1 : \sqrt{c_2}$
0,0150	0,242	0,062	0,0305
0,0195	0,412	0,048	0,0304
0,0289	0,970	0,030	0,0293

Aehnlich waren die Resultate bei der Verteilung von Phenol zwischen Wasser und Benzol. Allerdings muss hier die Konstanz von

$$\frac{c_1}{\sqrt{c_2}}$$

bei grosser Verdünnung aufhören, denn je schwächer die Konzentration in der Benzolphase wird, desto mehr gewinnen in ihr nach den allgemeinen Erfahrungen der Dissociationsgesetze die einfachen Molekeln gegenüber den Doppelmolekeln an Boden.

Neben der Bildung von Doppelmolekeln kann auch die elektrolytische Dissociation eines Stoffes in einer der beiden Phasen, zwischen denen er verteilt wird, die Ursache einer Inkonstanz des Verteilungskoëffizienten sein.

Besitzt er in diesen Phasen die Konzentrationen c_1 und c_2 und sind von c_1 x Teile dissociiert, so verlangt der dritte der Nernstschen Sätze Konstanz für den Ausdruck

$$\frac{c_1 - x}{c_2}$$

$c_1 - x$ lässt sich nun berechnen, wenn man die Dissociationskonstante des Stoffes kennt. Als Beispiel diene das Verhalten der Pikrinsäure. Bei ihrer Verteilung zwischen Amylalkohol und Wasser bei 25° fanden Herz und Fischer folgende Werte (A ist die Anzahl der Millimol Säure in 10 ccm Amylalkohol, W die in 10 ccm Wasser[1]).

A	W	A : W
0,4127	0,1613	2,56
0,5182	0,1869	2,77
1,079	0,3161	3,41
1,638	0,4471	3,66
2,189	0,5624	3,89
2,549	0,6423	3,97

Die Dissociationskonstante der Säure wurde von Rothmund und Drucker[2]) zu 0,164 bestimmt. Es ergibt sich also, falls für die wässrige Schicht HPi die undissociierte Säure, H· und Pi′ ihre Ionen und W ihre Gesamtkonzentration bezeichnen

$$H \cdot . Pi' = 0{,}164\, HPi$$

oder, da auch

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 38, 1138.

[2]) Zeitschr. phys. Chem. 46, 851.

$$H' = Pi'$$

ist,

$$Pi'^2 = 0{,}164\,HPi$$
$$Pi' = \sqrt{0{,}164\,HPi}.$$

Andererseits besteht aber auch die Beziehung

$$HPi + Pi' = W.$$

Mithin ist

$$HPi + \sqrt{0{,}164\,HPi} = W$$
$$HPi = W + 0{,}082 \pm \sqrt{0{,}164\,W + 0{,}082^2}.$$

In Betracht kommen kann nur das negative Vorzeichen der Wurzel, denn die Menge der undissociierten Säure muss selbstverständlich kleiner sein, als ihre Gesamtkonzentration. Bei Anwendung der angegebenen Gleichung erhielten Herz und Fischer als Verteilungskoëffizienten für die oben stehende Tabelle die Zahlen

6,73
6,82
6,90
6,65
6,64
6,50.

Die Konstanz dieser Werte spricht für die Richtigkeit der aufgestellten Gleichung.

Recht interessante Folgerungen aus dem Verteilungssatze hat auch Jakowkin[1]) gezogen. Mit seiner Hülfe suchte er festzustellen, in welcher Verbindungsform sich Jod in einer Lösung von Jodjodkalium befindet. Bekanntlich vereinigt sich Jod, wenn man es zu einer Lösung von Jodkalium fügt, mit diesem zu einem Polyjodide. Die Vereinigung ist aber nicht vollständig, da ein Teil des Polyjodids wieder unter Abspaltung von Jod bis zur Einstellung eines Gleichgewichts dissociiert. Doch lässt sich dieses freie Jod nicht ohne weiteres bestimmen, da bei einer

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 20, 19.

Titration das Gleichgewicht gestört wird und stets neue Mengen Jodjodkalium dissociieren. Bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff aber verteilt sich das freie Jod zwischen dem Schwefelkohlenstoff und der wässrigen Schicht in einem konstanten Verhältnis V, aus dem es, sobald die Konzentration der Schwefelkohlenstoffphase bekannt ist, für die Wasserphase berechnet werden kann. Denn sind in 10 ccm Schwefelkohlenstoff c Millimole Jod vorhanden, so ist die im gleichen Volumen der wässrigen Schicht enthaltene Menge des freien Jods

$$x = \frac{c}{V}.$$

Für den Fall nun, dass für 10 ccm der Jodjodkaliumlösung die Konzentration des Jodkaliums a Millimole und die gesamte des Jods b beträgt, sind b—x Millimole Jod an das Jodkalium gebunden. Herrscht in dem System ferner das Gleichgewicht

$$(KJ \cdot m J_2) = KJ + m J_2,$$

so gilt nach dem Massenwirkungsgesetz die Beziehung

$$[KJ][J_2]^m = k\,[KJ \cdot m J_2].$$

Wenn man nun, wie es Jakowkin getan hat, annimmt, dass ein Millimol Jod sich immer mit einem Millimol Jodkalium vereinigt, dann wird

$$m = 1$$

und es sind b—x Millimole Jodjodkalium und a— (b—x) Millimole freies Jodkalium vorhanden. Diese Werte in die vorangehende Gleichung eingesetzt ergeben

$$[a — (b — x)]\ x = k\ (b — x)$$

$$k = \frac{[a — (b — x)]}{b — x}.$$

Jakowkin erhielt trotz der grossen Konzentrationsschwankungen, denen er sowohl das Jod wie auch das Jodkalium bei seinen Versuchen unterwarf, eine gute Konstanz des abgeleiteten Ausdruckes. Er konnte somit beweisen, dass dem

Jodjodkalium in wässriger Lösung die Molekularformel KJ_3 zukommt.

Ausser den hier schon angeführten Untersuchungen über den Verteilungssatz sind noch eine ganze Reihe anderer wertvoller Beiträge zu seiner Kenntnis veröffentlicht worden. Aber trotz aller Reichhaltigkeit findet sich unter ihnen keine, die sich eingehender mit dem Verhalten der Verteilungskoëffizienten bei Anwendung von Lösungsmittelgemengen[1]) beschäftigte. Durch die Angabe der folgenden Versuche soll nun der Beweis erbracht werden, dass der Verteilungssatz nicht nur für einfache Lösungsmittel gilt, sondern, dass er sich in seiner ganzen Ausdehnung auch dann anwenden lässt, wenn die eine der beiden Schichten, zwischen denen eine Substanz verteilt werden soll, aus einem Gemenge zweier Lösungsmittel besteht. Dieser Nachweis ist für die Theorie der Gemische von erheblicher Bedeutung.

---

[1]) Nur Hantzsch und Vagt haben die Verteilung von Jod zwischen Chloroform und einem Gemenge von gleichen Teilen Wasser und Glycerin untersucht. Doch geben sie für jede Temperatur nur einen Versuch an. (Vgl. Zeitschr. phys. Chem. 38, 705).

Experimenteller Teil.

Die bei den Versuchen angewandten Chemikalien waren reinste Kahlbaumsche Präparate und wurden durch Trocknen, Destillieren, Umkristallisieren u.s.w. einer nochmaligen sorgfältigen Reinigung unterworfen. Ausgeführt wurden die Versuche in einem Thermostaten bei einer konstanten Temperatur von 25° in gut schliessenden Flaschen von 60—80 ccm Inhalt, die durch Ausspülen mit konzentrierter Chromsäure, längeres Auskochen im Wasserdampf und peinliches Trocknen für die Versuche vorbereitet waren. Um jegliches Austreten von Flüssigkeit aus den Gefässen oder Eindringen von Wasser aus dem Thermostaten in die Flaschen zu verhindern, wurden sie noch mit einer haltbaren Gummimembran fest verschlossen. Erst nach mehrstündigem Schütteln, wenn man annehmen konnte, dass sich das Gleichgewicht eingestellt haben würde, und nachdem sich die beiden Schichten wieder deutlich von einander getrennt hatten, wurde zur Analyse geschritten.

A. Verteilung von Stoffen, die in beiden Phasen gleiches Molekulargewicht besitzen.

1) Verteilung von Jod zwischen Wasser und Gemengen von Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff.

Schon Berthelot[1]) und Jungfleisch haben die Verteilung von Jod zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff untersucht. Ihre Resultate ergaben einen innerhalb der

[1]) Ann. chim. phys. 26,396.

Versuchsfehler konstanten Wert des Verteilungskoëffizienten von 410. Durch Jakowkin[1]) ist dann nachgewiesen worden, dass dieser Wert viel zu klein ist. Auch zeigte er bei ihm eine Abhängigkeit von der Konzentration. Er fiel nämlich von 651,8 bis 586,2, während die Konzentration des Jods im Schwefelkohlenstoff von 167,6 bis 30,36 abnahm. Die bedeutende Abweichung seiner Zahlen von denen Berthelots führte Jakowkin auf den Umstand zurück, dass sich bei Berthelot möglicher Weise bedeutende Mengen von Jodwasserstoff gebildet haben könnten, deren Anwesenheit nicht gemerkt worden sei, da das Jod mit Schwefligsäurelösung titriert wurde. Bei der Verteilung von Jod zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff, die ebenfalls von Jakowkin vorgenommen wurde, erwies sich der Verteilungskoëffizient als konstant und betrug im Mittel 85,5.

Meine Versuche beschäftigen sich mit der Verteilung von Jod zwischen Wasser und Gemischen der beiden andern Lösungsmittel. Es wurden bei jedem Versuch je 30 ccm Wasser und Gemenge mit Jod zusammen geschüttelt, nach Einstellung des Gleichgewichts von jeder Phase zwei Mal je 10 ccm abpipetiert und darin das Jod mit einer genau eingestellten Lösung von Natriumthiosulfat titriert. Aus den so für jede Phase erhaltenen zwei Werten wurde das Mittel in Berechnung gezogen. Die für das Gemenge benutzte Thiosulfatlösung war etwa $^1/_{10}$ normal, die für die wässrige Phase $^1/_{100}$ normal. Als Indikator diente eine Stärkelösung. In den folgenden Tabellen stehen unter G die in 10 ccm des Gemenges, unter W die in 10 ccm Wasser enthaltenen Millimole Jod. Für die Zusammensetzung des Lösungsmittelgemenges gelten hier wie in allen späteren Angaben Volumprozente.

1. Reihe.

Das Lösungsmittelgemenge besteht aus 25% Schwefelkohlenstoff und 75% Tetrachlorkohlenstoff.

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 18,585.

G	W	G : W
0,93	0,0059	157
1,38	0,0087	159
1,64	0,0108	152
2,01	0,0132	152

2. Reihe.

Das Lösungsmittelgemenge besteht aus je 50% Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff.

G	W	G : W
0,87	0,0032	272
2,02	0,0075	269
3,76	0,0143	262
5,02	0,0190	264

3. Reihe.

Das Lösungsmittelgemenge besteht aus 75% Schwefelkohlenstoff und 25% Tetrachlorkohlenstoff.

G	W	G : W
0,88	0,0024	366
0,96	0,0027	356
1,70	0,0049	346
2,25	0,0066	342
6,00	0,0167	360

Ein Gang der Verteilungskoëffizienten, wie ihn Jakowkin für das System Schwefelkohlenstoff : Wasser gefunden hat,

kann nicht mit Sicherheit konstatiert werden. Vielleicht ist der Einfluss des Tetrachlorkohlenstoffs, bei dem ein solcher Gang nicht nachweisbar ist, von vornherein ziemlich gross. Andererseits ist es auch möglich, dass Jakowkin andre Jodkonzentrationen angewandt hat. Doch ist ein Vergleich seiner Zahlen mit den hier angeführten ausgeschlossen, da er weder mitteilt, auf welche Flüssigkeitsmengen sich seine Werte beziehen, noch welche Grösseneinheit seiner Angabe der Jodkonzentrationen zu Grunde liegt.

Ein anschauliches Bild von der Abhängigkeit des Verteilungskoëffizienten von der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemenges gibt Fig. 1 am Schlusse der Abhandlung. Sie ist derart konstruiert, dass auf die Abscissenachse die Zusammensetzung des Lösungsmittelgemenges und auf die Ordinatenachse die zugehörigen Verteilungskoëffizienten aufgetragen sind.

2. Verteilung von Jod zwischen Chloroform und einem Gemenge von Wasser und Glycerin.

Das hier benutzte Glycerin besass bei 25° auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen ein spezifisches Gewicht von D = 1,2612 und wies nur Spuren von Säure auf. Da es sich infolge seiner Schwerflüssigkeit nicht abpipettieren liess, wurden bestimmte Mengen davon abgewogen, ihr Volumen mit Hilfe des spezifischen Gewichts bestimmt und dann die für die Zusammensetzung der einzelnen Gemische notwendigen Mengen Wasser zugesetzt. Nach Einstellung des Gleichgewichts wurde der Jodgehalt der beiden Phasen in gleicher Weise bestimmt wie im vorhergehenden Falle. Es beziehen sich in den Tabellen Chl auf die in 10 ccm Chloroform, G auf die in 10 ccm des anderen Lösungsmittels enthaltenen Millimole Jod. In der fünften Reihe, die einige Verteilungsversuche von Jod zwischen Chloroform und Glycerin behandelt, gelten jedoch diese Zeichen für die in je 10 Gramm der Flüssigkeiten enthaltenen Millimole Jod. Die am Schluss der Arbeit in Fig. 2 stehende Kurve ist in gleicher Weise konstruiert wie die vorhergehende.

1. Reihe.

Verteilung zwischen Chloroform und Wasser.

Chl	G	Chl : G
0,338	0,0025	134,6
1,546	0,0120	129,0
2,318	0,0184	126,3
3,207	0,0242	132,8
3,493	0,0259	132,8

2. Reihe.

Das Lösungsmittelgemenge besteht aus 75% Wasser und 25% Glycerin.

Chl	G	Chl : G
0,628	0,0097	65,00
1,217	0,0183	66,32
1,893	0,0290	65,31
2,434	0,0367	66,31
3,219	0,0483	66,65
3,439	0,0512	67,17

3. Reihe.

Das Lösungsmittelgemenge besteht aus je 50% Wasser und Glycerin.

Chl	G	Chl : G
0,589	0,0203	29,05
1,217	0,0405	30,00
1,835	0,0609	30,09
2,376	0,0782	30,37
3,294	0,1024	32,17
3,429	0,1063	32,27

4. Reihe.

Das Lösungsmittelgemenge besteht aus 25% Wasser und 75% Glycerin.

Chl	G	Chl : G
0,560	0,061	9,26
1,188	0,116	10,25
1,806	0,173	10,45
2,656	0,249	10,66
2,859	0,265	10,80
3,400	0,312	10,93

5. Reihe.

Verteilung zwischen Chloroform und Glycerin.

Chl	G	Chl : G
0,564	0,244	2,31
0,919	0,397	2,32
1,161	0,496	2,34

3. Verteilung von Brom zwischen Wasser und Gemengen von Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff.

Versuche über die Verteilung von Brom zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff liegen von Berthelot[1]) sowie von Jakowkin[2]) vor. Doch weichen die Resultate beider ganz beträchtlich von einander ab. Infolgedessen ist dieses System noch einmal in den Kreis der Untersuchungen gezogen worden, ebenso auch die Verteilung von Brom zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff, mit der sich Jakowkin

[1]) loc. cit.
[2]) loc. cit.

gleichfalls beschäftigt hat. Das zur Verteilung gelangende Brom wurde durch mehrmaliges Schütteln mit Wasser, darauf folgendes Trocknen mit konzentrierter Schwefelsäure säure und Umkrystallisieren nochmals gereinigt. Es hinterliess beim Verdunsten keinen merkbaren Rückstand. Bei den Versuchen wurde darauf gesehen, ein Verdunsten des Broms nach Möglichkeit zu verhindern. Die Titrationen wurden in hohen Standflaschen vorgenommen, in denen sich eine Lösung von Jodkalium befand, worauf das Brom unter Bildung von Jod und Bromkalium einwirkte. Die Menge des Jodkaliums wurde stets so gross bemessen, dass das entstandene Jod sich noch vollkommen in einem Ueberschuss davon lösen konnte. Als Titrationsflüssigkeit diente wieder eine Lösung von Natriumthiosulfat, als Indikator Stärkelösung. Untersucht wurden immer je 10 ccm der beiden Phasen. Es gibt W die Anzahl Millimole Brom in 10 ccm Wasser, G die in 10 ccm des anderen Lösungsmittels an.

1. Reihe.

Verteilung zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff.

G	W	G : W
7,750	0,1015	76,35
10,600	0,1387	76,44
14,696	0,1910	76,94
17,999	0,2352	76,54
26,345	0,3467	75,99
40,625	0,5194	78,21
57,038	0,7160	79,66

2. Reihe.

Das Lösungsmittelgemenge besteht aus 75% Schwefelkohlenstoff und 25% Tetrachlorkohlenstoff.

G	W	G : W
3,300	0,0518	63,90
5,753	0,0884	65,05
11,462	0,1739	65,92
26,724	0,4070	65,65
41,314	0,6331	65,26
55,526	0,8520	65,17

3. Reihe.

Das Lösungsmittel besteht aus je 50% Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff.

G	W	G : W
3,592	0,0784	45,82
6,820	0,1487	45,85
10,148	0,2206	46,01
13,866	0,3065	45,24
16,616	0,3688	45,05
42,975	0,8086	53,15
55,965	0,9960	56,19

4. Reihe.

Das Lösungsmittelgemenge besteht aus 25% Schwefelkohlenstoff und 75% Tetrachlorkohlenstoff.

G	W	G : W
3,567	0,0985	37,06
10,833	0,2900	37,36
13,922	0,3720	37,42
17,230	0,4580	37,62
25,637	0,6580	38,96
40,625	0,9940	40,88
54,035	1,2080	44,73

5. Reihe.

Verteilung zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Wasser.

G	W	G : W
1,949	0,0853	22,73
7,008	0,3085	22,71
12,171	0,5300	23,13
39,880	1,3132	30,32
54,574	1,5560	35,01

Fig. 3 zeigt die Abhängigkeit des Verteilungskoëffizienten von der Zusammensetzung des Gemenges. Kurve a bezieht sich auf eine Konzentration des Broms von etwa 10 Millimol, Kurve b auf die von etwa 40 Millimol. Mit wachsender Konzentration macht sich — allerdings mit Ausnahme der zweiten Reihe — immer deutlicher ein Zunehmen des Verteilungskoëffizienten bemerkbar. Schon Jakowkin[1]) hatte bei der Verteilung von Jod zwischen Wasser und Bromoform und zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff eine Abhängigkeit des Verteilungskoëffizienten von der Konzentration feststellen können, während er sich in dem System Wasser-Jod-Tetrachlorkohlenstoff als konstant erwies. Ebenso gelangten Hantzsch und Vagt[2]), als sie die Verteilung von Jod zwischen Glycerin und Chloroform untersuchten, zu dem Ergebnis, dass sich der Verteilungskoëffizient sowohl mit der Temperatur als auch mit der Konzentration ändere, womit auch die hier erwähnten Versuche über dasselbe System sowie die Versuche mit Gemengen von Glycerin und Wasser übereinstimmen. Hantzsch und Vagt erklären diesen scheinbaren Widerspruch mit dem Verteilungssatz damit, dass Jod in Wasser und Verbindungen vom Wassertypus geneigt ist, Hydrate oder hydratähnliche Verbindungen

[1]) loc. cit.

[2]) Zeitschr. phys. Chem. 30, 258.

einzugehen und dass diese Hydratisierung abhängig ist von der Konzentration der Jodlösungen. Ein Teil des Jods besässe also dann in der wässrigen oder wasserähnlichen Phase ein anderes Molekulargewicht als in der zweiten, was nach dem dritten der Nernstschen Sätze eine Inkonstanz des Verteilungskoëffizienten bedingt. Einen Beweis für die Richtigkeit ihrer Anschauung erblicken sie in der verschiedenen Färbung, die dem Jod in den beiden Arten von Lösungsmitteln zukommt. Für das Brom und seinen Verteilungskoëffizienten darf man — bei der nahen Verwandtschaft von Brom und Jod — wohl eine ähnliche Ueberlegung gelten lassen.

4. Verteilung von Ammoniak zwischen Wasser und Gemengen von Chloroform und Amylalkohol.

Im Anschluss an die Versuche von Hantzsch und Sebalt[1]) (Verteilung von Jod zwischen Wasser und Chloroform) und von Herz und Fischer[2]) (Verteilung von Jod zwischen Wasser und Amylalkohol) wurden hier Versuche über die Verteilung von Jod zwischen Wasser und Gemengen von Chloroform und Amylalkohol angestellt. Die Genauigkeit der Versuche wurde dadurch etwas beeinträchtigt, dass sich die beiden Schichten nur schwer von einander trennten. Selbst nach stundenlangem Absitzenlassen schwammen immer noch kleine Tröpfchen der einen Flüssigkeit in der andern. Titriert wurde mit einer Salzsäurelösung und Nitrophenol als Indikator. Zu der Amylalkoholhaltigen Schicht wurde, um eine klare Flüssigkeit zu erhalten, vor dem Titrieren Aethylalkohol zugesetzt. Bei dieser Phase wurde zunächst ein Ueberschuss von Salzsäure angewandt, der dann durch Titration mit Kalilauge bestimmt wurde. G und W beziehen sich auf Millimole in 10 ccm Gemenge und Wasser.

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 30, 258.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 4746.

1. Reihe.

Das Lösungsmittelgemenge besteht aus 75% Chloroform und 25% Amylalkohol.

W	G	W : G
2,6810	0,3233	8,32
3,6406	0,4245	8,57
5,4791	0,6592	8,51
7,2152	0,8354	8,64
9,0317	1,0402	8,68

2. Reihe.

Das Lösungsmittelgemenge besteht aus je 50% Chloroform und Amylalkohol.

W	G	W : G
1,8313	0,2520	7,27
2,7982	0,3955	7,07
3,5893	0,5421	6,62
5,4498	0,7984	6,83
6,9513	1,0255	6,78
8,8266	1,3185	6,69

3. Reihe.

Das Lösungsmittelgemenge besteht aus 25% Chloroform und 75% Amylalkohol.

W	G	W : G
3,5526	0,5010	7,09
5,3473	0,7769	6,88
7,0979	1,0021	7,08
8,9292	1,3273	6,73

4. Reihe.

Verteilung zwischen Wasser und Amylalkohol.

W	G	W : G
5,6049	0,8116	6,91
7,3690	1,0372	7,11
9,2192	1,3331	6,92

Hantzsch und Sebalt haben für den Verteilungskoëffizienten des Ammoniaks zwischen Wasser und Chloroform einen mittleren Wert von 25,05 erhalten, Herz und Fischer für das System Wasser-Ammoniak-Amylalkohol 6,94. Mit Benutzung dieser und der oben angeführten Werte ist die Kurve der Fig. 4 gezeichnet.

5. Verteilung von Borsäure zwischen Wasser und Gemengen von Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff.

Die Borsäure ist eine sehr schwache Säure, ihre Salze sind stark hydrolytisch gespalten. Infolgedessen lässt sie sich nicht unmittelbar durch Titration mit Kalilauge bestimmen. Ihre Acidität wird aber bedeutend erhöht, wenn man zu ihrer Lösung Mannit fügt und erwärmt. Es entsteht dann eine Mannitborsäure, die leicht mit Basen reagiert und daher titrimetrisch gut zu bestimmen ist. Bei den folgenden Versuchen ist deshalb in dieser Weise verfahren worden. Die Erwärmung wurde auf einem leicht erwärmten Wasserbade vorgenommen. Höhere Temperaturen wurden wegen der Flüchtigkeit der Borsäure und der leichten Brennbarkeit des Schwefelkohlenstoffs vermieden. Titriert wurde mit Kalilauge, wobei Phenolphtaleïn als Indikator verwendet wurde. W und G geben die Millimole Borsäure in 10 ccm Wasser und Gemenge an.

1. Reihe.

Das Lösungsmittelgemenge besteht aus 25% Amylalkohol und 75% Schwefelkohlenstoff.

W	G	W : G
0,6986	0,0848	8,24
1,4671	0,1747	8,40
2,1652	0,2645	8,12
3,1287	0,3842	8,14

2. Reihe.

Das Lösungsmittelgemenge besteht aus je 50% Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff.

W	G	W : G
0,7560	0,1447	5,47
1,3533	0,2595	5,21
1,9461	0,3643	5,34
2,8892	0,5549	5,22

3. Reihe.

Das Lösungsmittelgemenge besteht aus 75% Amylalkohol und 25% Schwefelkohlenstoff.

W	G	W : G
0,6237	0,1447	4,31
1,1976	0,2745	4,36
1,8438	0,4291	4,30
2,5650	0,5888	4,46

Die Verteilung zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff konnte nicht genau untersucht werden, da Borsäure in Schwefelkohlenstoff nur sehr wenig löslich und deshalb dann kaum zu bestimmen ist. Schätzungsweise liegt der Ver-

teilungskoëffizient der Säure in diesem System zwischen 600 und 700. Für das System Wasser-Amylalkohol stellte Fox[1]) den Wert 3,4 fest. In Fig. 3 gibt die Kurve c die Abhängigkeit des Verteilungskoëffizienten von der Zusammensetzung des Gemenges an.

B. Verteilung von Stoffen, die in einer der beiden Phasen dissociiert sind oder Doppelmolekeln bilden.

1. Verteilung von Oxalsäure zwischen Wasser und Gemengen von Aether und Amylalkohol.

Schon im allgemeinen Teil wurde darauf hingewiesen, dass für jene Stoffe, die bei ihrer Verteilung zwischen zwei Phasen in ihnen verschiedenes Molekulargewicht besitzen oder dissoziiert sind, der Quotient aus den durch die Analyse ermittelten Konzentrationen nicht mehr konstant sein kann. Er wird es erst wieder, wenn man den Grund seiner Inkonstanz berücksichtigt. Die Gleichungen, die zu der Berechnung des Verteilungskoëffizienten führen und ihre Ableitung ist ebenfalls schon eingehend erörtert worden. Bei dissoziierenden Stoffen war dabei die Kenntnis der Dissoziationskonstante von Wichtigkeit. Für die Oxalsäure ist sie allerdings nicht genau bekannt. Ostwald[2]) nimmt sie nur schätzungsweise zu 0,1 in wässrigen Lösungen an. Wird eine Berechnung des Verteilungskoëffizienten schon dadurch erschwert, so werden die Verhältnisse noch insofern verwickelter, als die Oxalsäure ja zweibasisch ist und stufenweise in

$$H_2C_2O_4 = H^\cdot + HC_2O'_4$$

und

$$HC_2O'_4 = H^\cdot + C_2O''_4$$

dissoziiert. Doch kann man wenigstens für höhere Konzentrationen annehmen, dass die Dissoziation von $HC_2O'_4$ in $H^\cdot$ und $C_2O''_4$ gegenüber

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 35, 29. Vgl. Mueller u. Abegg Zeitschr. phys. Chem. 57, 513.

[2]) Zeitschr. phys. Chem. 3, 281.

$$H_2C_2O_4 = H^{\cdot} + HC_2O'_4$$

nicht ins Gewicht fällt. Unter Berücksichtigung der hier angeführten Umstände ergibt sich für die Berechnung der im Wasser vorhandenen undissoziierten Säure W′ die Gleichung

$$W' = W + 0{,}05 - \sqrt{0{,}1\ W + 0{,}05^2},$$

falls W. die Gesamtkonzentration der Oxalsäure im Wasser bezeichnet. (Vgl. allgemeinen Teil). Die Bestimmung der Oxalsäure wurde mit einer genau eingestellten Kalilauge und mit Phenolphtaleïn als Indikator ausgeführt. W gibt die durch die Analyse ermittelte Anzahl Millimole $\frac{H_2C_2O_4}{2}$ in 10 ccm Wasser, G die in 10 ccm der andern Phase an.

1. Reihe.

Verteilung der Säure zwischen Wasser und Aether.

W	W′	G	W : G	W′ : G
2,44	2,00	0,147	16,61	13,58
3,84	3,27	0,261	14,73	12,52
6,09	5,36	0,450	13,53	11,90
11,45	10,42	0,998	11,46	10,45
15,36	13,97	1,505	10,21	9,28

2. Reihe.

Das Lösungsmittelgemenge besteht aus 75% Aether und 25% Amylalkohol.

W	W′	G	W : G	W′ : G
1,94	1,51	0,71	2,73	2,12
3,74	3,18	1,38	2,73	2,30
6,27	5,53	2,55	2,46	2,16
11,54	10,52	4,84	2,39	2,18
13,77	12,64	5,88	2,34	2,15

3. Reihe.

Das Lösungsmittelgemengc besteht aus je 50% Aether und Amylalkohol.

W	W'	G	W : G	W' : G
3,61	3,06	1,56	2,31	1,96
5,92	5,20	2,87	2,07	1,81
8,46	7,59	4,22	2,01	1,80
11,17	10,17	5,72	1,95	1,77
13,26	12,16	6,82	1,94	1,78

4. Reihe.

Das Lösungsmittelgemenge besteht aus 25% Aether und 75% Amylalkohol.

W	W'	G	W : G	W' : G
3,83	3,26	1,42	2,69	2,30
6,32	5,58	2,65	2,38	2,10
8,56	7,68	3,91	2,19	1,96
11,68	10,65	5,29	2,21	2,02
13,43	12,32	6,06	2,22	2,04

5. Reihe.

Verteilung zwischen Wasser und Amylalkohol.

W	W'	G	W : G	W' : G
3,27	2,75	0,75	4,36	3,66
5,00	4,34	1,37	3,60	3,13
9,32	8,40	3,20	2,91	2,62

Die in der letzten senkrechten Reihe der Tabellen stehenden Zahlen lassen in der Tat ein beträchtliches Ver-

mindern der Inkonstanz des Verteilungskoëffizienten erkennen. Besonders deutlich tritt dies, soweit die höheren Konzentrationen in Betracht kommen, bei den Versuchen hervor, bei denen Lösungsmittelgemenge zur Verwendung gelangten. In der ersten und fünften Versuchsreihe bleibt allerdings noch trotz der Berechnung der dissociierten Säure ein Gang im Verteilungskoëffizienten bestehen, doch ist er auch hier bedeutend kleiner geworden. Zu berücksichtigen ist dabei die verhältnismässig grosse, mit der Konzentration wachsende, gegenseitige Löslichkeit von Wasser und Aether und die Möglichkeit einer Esterbildung mit Amylalkohol. Infolge der Inkonstanz des Verteilungskoëffizienten wurden die hierher gehörigen Kurven der Fig. 6, die seine Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemenges zeigen sollen, für den Fall konstruiert, wo 10 Millimol $\frac{H_2C_2O_4}{2}$ zwischen 10 ccm Wasser und 10 ccm der zweiten Phase verteilt sind. Kurve a bezieht sich auf das Verhältnis W : G, Kurve b auf W′ : G.

2. Verteilung von Essigsäure zwischen Wasser und Gemengen von Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff.

Der Fall der Bildung von Doppelmolekeln in der nichtwässrigen Phase ist an der Essigsäure untersucht worden. Für die Berechnung des Verteilungskoëffizienten ergibt sich dabei, wie schon früher ausgeführt wurde, die Beziehung $V = \frac{\sqrt{G}}{W}$, wenn W die Konzentration der Säure im Wasser und G die im andern Lösungsmittel bezeichnet. Die Verteilung der Säure zwischen Schwefelkohlenstoff und Wasser einerseits und zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Wasser andrerseits haben schon Herz und Lewy[1]) untersucht. Da sie dabei jedoch ziemlich hohe Konzentrationen gewählt hatten, sind hier noch Versuche aus diesen Systemen mit

[1]) Zeitschr. für Elektrochem. 1905, 818.

niederem Säuregehalt ausgeführt worden. Dabei erwies sich der Ausdruck $\frac{\sqrt{G}}{W}$ nur bei den mittleren Konzentrationen als konstant. Die scheinbare Abweichung der hier angegebenen Verteilungskoëffizienten von denen, die Herz und Lewy mitteilen, hat ihren Grund darin, dass die Angaben der beiden zuletzt genannten sich auf 1 ccm, die hier erwähnten auf 10 ccm beziehen. Da hier zur Ausrechnung des Koëffizienten, eine Radizierung der einen Konzentration vorgenommen werden muss, führt die verschiedene Wahl der Volumeneinheit zu abweichenden Werten für den Verteilungskoëffizienten. Die Inkonstanz des Verteilungskoëffizienten bei grösserer Verdünnung ist wohl dadurch verursacht, dass in diesem Falle die in der nichtwässrigen Phase vorhandenen Doppelmolekeln immer mehr in einfache zerfallen, bis schliesslich die Konstanz des Verhältnisses $\frac{\sqrt{G}}{W}$ aufhören muss. In schöner Weise ist von Nernst und später von Hendrixon[1]) ein Weg angegeben worden, die Grösse dieses Zerfalls zu berechnen[2]). Bezeichnet W die einfachen Molekeln im Wasser, Mg die einfachen, D die Doppelmolekeln im zweiten Lösungsmittel, so ist nach dem Verteilungssatz

$$\frac{Mg}{W} = Kv$$

und nach dem Massenwirkungsgesetz

$$D = kMg^2,$$

woraus folgt

$$Mg = Kv \,.\, W$$
$$D = k \,.\, Kv^2 W^2$$

Ausserdem besteht aber noch für die Gesamtkonzentration G in der nichtwässrigen Phase die Beziehung

$$G = D + Mg$$

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 13, 73.

[2]) Die Ableitung der Formel erfolgt nach Herz: Der Verteilungssatz (Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge XV) pag. 10.

mit deren Hilfe sich folgende Gleichung aufstellen lässt

$$D = G - Mg = G - Kv\,W.$$

Aus der Gleichung

$$D = kKv^2W^2$$

erhält man, da kKv^2 konstant gleich K sein muss,

$$D = KW^2$$

Setzt man die beiden für D erhaltenen Ausdrücke einander gleich, so ergibt sich schliesslich

$$G - Kv\,W = K\,W^2$$

$$K = \frac{G - Kv\,W}{W^2}$$

Von den Grössen der linken Seite ist, da G und W durch die Analyse ermittelt werden, nur Kv, das Verhältnis der einfachen Molekeln in den beiden Phasen unbekannt. Durch Extrapolation des für die niedrigste Konzentration gefundenen Wertes für $\frac{G}{W}$ kann es jedoch ziemlich genau bestimmt werden. Die erhaltenen Werte sind in den Tabellen unter K angeführt, während W die Millimole Säure in 10 ccm Wasser, G die in 10 ccm des anderen Lösungsmittels angeben. Zur Titration der Säure diente wieder Kalilauge, als Indikator eine alkoholische Lösung von Phenolphtaleïn.

1. Reihe.

Verteilung von Essigsäure zwischen Schwefelkohlenstoff und Wasser

Kv = 0,004

G	W	G : W	$\sqrt{G}$: W	K
0,041	6,78	0,0061	0,030	0,00031
0,080	10,26	0,0079	0,028	0,00037
0,129	13,70	0,0094	0,026	0,00037
0,168	17,12	0,0098	0,024	0,00034
1,159	54,56	0,0213	0,020	0,00032
3,429	96,92	0,0354	0,019	0,00032

2. Reihe.

Das Lösungsmittelgemenge besteht aus 75% Schwefelkohlenstoff und 25% Tetrachlorkohlenstoff.

Kv = 0,0053

G	W	G : W	$\sqrt{G}$: W	K
0,060	6,85	0,0087	0,036	0,00050
0,080	8,58	0,0094	0,033	0,00047
0,103	10,28	0,0100	0,031	0,00046
0,141	12,12	0,0117	0,031	0,00052
0,178	13,51	0,0132	0,031	0,00058
0,234	17,03	0,0141	0,029	0,00050

3. Reihe.

Das Lösungsmittelgemenge besteht aus je 50% Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkoblenstoff.

Kv = 0,003

G	W	G : W	$\sqrt{G}$: W	K
0,063	6,84	0,0093	0,037	0,00088
0,092	8,57	0,0107	0,035	0,00090
0,128	10,33	0,0124	0,035	0,00091
0,156	11,82	0,0135	0,034	0,00086
0,216	13,66	0,0158	0,034	0,00094
0,314	16,93	0,0186	0,033	0,00092

4. Reihe.

Das Lösungsmittelgemenge besteht aus 25% Schwefelkohlenstoff und 75% Tetrachlorkohlenstoff.

Kv = 0,008

G	W	G : W	$\sqrt{G}$: W	K
0,119	8,50	0,0140	0,041	0,00071
0,170	10,14	0,0167	0,041	0,00086
0,218	11,89	0,0183	0,039	0,00089
0,264	13,72	0,0192	0,037	0,00080
0,384	16,98	0,0226	0,037	0,00086

5. Reihe.

Verteilung zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Wasser.

$K_V = 0{,}008$

G	W	G : W	$\sqrt{G} : W$	K
0,096	6,84	0,0141	0,045	0,00089
0,187	10,21	0,0183	0,042	0,00101
0,308	13,64	0,0225	0,041	0,00107
0,450	16,91	0,0266	0,040	0,00110
3,502	54,94	0,0637	0,034	0,00102
10,461	93,46	0,1119	0,035	0,00112

K ist in der Tat ausreichend konstant; während G : W eine starke Abhängigkeit von der Konzentration zeigt, weist die für Doppelmolekeln giltige Beziehung $\sqrt{G} : W$ nur einen ganz geringen Gang auf, was eben der vorhandenen Ausbildung des Polymerisationsgleichgewichtes entspricht, das durch die K-Werte nach dem Massenwirkungsgesetz bestimmt ist. (Siehe auch Fig. 5).

3. Verteilung von Pikrinsäure zwischen Wasser und Gemengen von Toluol und Chloroform.

Am verwickelsten liegen die Verhältnisse bei der Pikrinsäure, da sie in der wässrigen Phase dissociiert ist und in der andern Doppelmolekeln bildet. Eine Konstanz müsste hier also für den Wert $\frac{\sqrt{G}}{W'}$ eintreten, wenn W′ die Konzentration der undissociierten Säure im Wasser, G die im Gemenge bezeichnet. Doch macht sich hier trotz der Berücksichtigung der Dissociation und der Bildung von Doppelmolekeln immer noch ein nicht unbeträchtlicher Gang im Verteilungskoëffizienten bemerkbar, der daher kommen muss, dass auch in den konzentriertesten Toluol-Chloroformlösungen

die Mengen der im Polymerisationsgleichgewicht befindlichen einfachen Molekeln ziemlich erheblich sind. Es ist darum auch hier wie im vorhergehenden Falle die Konstante

$$K = \frac{G - Kv\,W'}{W'^2}$$

ausgerechnet worden. Zur Titration benutzt wurde Kalilauge und Phenolphtaleïn. Es bezeichnet in Millimolen pro 10 ccm G die Säure im Gemenge, W die gesamte, W' die undissociierte allein im Wasser.

1. Reihe.

Das Lösungsmittelgemenge besteht aus 75% Toluol und 25% Chloroform.

$Kv = 4$

G	W	W'	G : W'	$\sqrt{G} : W'$	K
0,3488	0,1642	0,0669	5,19	8,81	18,1
0,6907	0,2512	0,1143	6,04	7,26	17,9
1,0659	0,3164	0,1563	6,82	6,61	18,1
1,7485	0,4057	0,2170	8,05	6,09	18,7
2,2701	0,4758	0,2667	8,51	3,65	16,9
2,9311	0,5410	0,3141	9,33	5,45	17,0

2. Reihe.

Das Lösungsmittelgemenge besteht aus je 50% Toluol und Chloroform.

$Kv = 4{,}2$

G	W	W'	G : W'	$\sqrt{G} : W'$	K
0,3647	0,1908	0,0778	4,69	7,76	6,3
1,0457	0,3719	0,1956	5,35	5,23	6,0
1,8234	0,5037	0,2862	6,37	4,72	7,5
2,2098	0,5699	0,3354	6,59	4,43	7,1

3. Reihe.

Das Lösungsmittelgemenge besteht aus 25% Toluol und 75% Chloroform.

Kv = 3

G	W	W'	G : W'	$\sqrt{G}$: W'	K
0,2729	0,1931	0,0792	3,45	6,60	5,5
0,6712	0,3332	0,1675	4,01	4,89	5,3
1,0019	0,4152	0,2237	4,48	4,47	6,6
1,5258	0,5311	0,3068	5,21	4,22	6,7
1,7865	0,5843	0,3468	5,16	3,86	6,3

Die Konstanz der K-Werte ist — bei Beachtung der möglichen Fehlerquellen — ausreichend gut.

Bei der Konstruktion der Kurven wurde, da sich in den Verteilungskoëffizienten stets noch ein Gang bemerkbar machte, wieder eine bestimmte Konzentration herausgegriffen. Sie sind für den Fall gezeichnet, wo 1,5 Millimol Säure zwischen 10 ccm Gemenge und 10 ccm Wasser verteilt sind. Gleichzeitig wurden Resultate benutzt, die Herz und Fischer[1]) für das System Toluol-Wasser, Herz und Lewy[2]) für das System Chloroform-Wasser mitteilen. Es bezieht sich in Fig. 7 die Kurve a auf den Quotienten G : W', b auf $\sqrt{G}$: W'.

C. Bestimmung der Verbindungsform von Polyjodiden in wässriger Lösung.

1. Jodjodkalium.

Entsprechend dem Vorgehen von Jakowkin, dessen Methode schon im allgemeinen Teil erörtert worden ist, ist auch versucht worden, die Verbindungsform von Polyjodiden

[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 38, 1138.
[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1905, 818.

in wässriger Lösung zu bestimmen. Anstelle von reinem Schwefelkohlenstoff, mit dem Jakowkin arbeitete, wurde ein Gemenge gleicher Raumteile Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff benützt. Der Verteilungskoëffizient von Jod zwischen diesem Gemenge und Wasser ist früher zu 265 bestimmt worden. Die Versuche wurden in ähnlicher Weise ausgeführt wie bei der Verteilung von Jod zwischen Wasser und Gemengen von Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff. Auch die analytische Bestimmung des Jods geschah in gleicher Weise, wie schon früher angegeben wurde. Bei der Ausrechnung der Konstanten wurde die Jakowkinsche Annahme beibehalten, dass sich immer ein Mol J_2 mit einem Mol KJ verbindet. Unter dieser Annahme lautet der Ausdruck für die Konstante k

$$k = \frac{[a-(b-x)]x,}{b-x}$$

falls a die Millimole KJ in 10 ccm der Jodkaliumphase, b die gesamten, x die freien Millimole J_2 in 10 ccm derselben Phase bezeichnet. Zur Berechnung von x diente die Beziehung

$$x = \frac{g}{265,}$$

wobei unter g der Jodgehalt von 10 ccm Gemenge in Millimolen J_2 zu verstehen ist. $b - x$ bedeutet dann die an Jodkalium gebundene Jodmenge, $a-(b-x)$ die freie Jodkaliummenge, beides auf 10 ccm der wässrigen Lösung bezogen. Es wurden zwei Versuchsreihen angesetzt, deren Resultate in den folgenden Tabellen zusammengestellt sind.

1. Reihe.

a	g	b	x	b—x	a—(b—x)	k
2,4085	0,01929	0,01286	0,000073	0,0128	2,3957	1362.10^{-5}
=	0,04477	0,03000	0,000169	0,0299	2,3786	1345
=	0,11720	0,08048	0,000442	0,0801	2,3284	1285
=	0,16429	0,1055	0,000606	0,1049	2,3036	1330
=	0,19941	0,1255	0,000751	0,1248	2,2837	1374
=	0,24762	0,1524	0,000935	0,1515	2,2570	1390
=	0,41382	0,2436	0,001561	0,2470	2,1615	1366
=	0,5619	0,3333	0,002121	0,3311	2,0774	1306
=	0,8096	0,4524	0,003055	0,4494	1,9591	1332
=	1,1428	0,6072	0,004323	0,6029	1,8056	1292
=	1,4620	0,7142	0,005517	0,7088	1,6997	1323
=	1,7906	0,8215	0,006757	0,8147	1,5938	1322

k ist im Mittel 1366.10^{-5}.

2. Reihe.

a	g	b	x	b—x	a—(b—x)	k
6,0218	0,00976	0,01641	0,00004	0,0164	6,0054	1351.10^{-5}
=	0,03048	0,05096	0,00012	0,0508	5,9710	1351
=	0,05905	0,09762	0,00023	0,0974	5,9344	1369
=	0,08477	0,13524	0,00032	0,1399	5,8819	1345
6,0222	0,15715	0,25120	0,00060	0,2512	5,7716	1366
6,0218	0,19334	0,32620	0,00073	0,3155	5,7063	1320
=	0,24096	0,38620	0,00091	0,3853	5,6465	1333
6,0222	0,33810	0,53335	0,00178	0,5321	5,5901	1341
=	0,51905	0,79525	0,00196	0,7933	5,2289	1292
=	0,67620	1,02385	0,00255	1,0213	5,0009	1250
=	0,87165	1,27750	0,00329	1,2732	4,7490	1227
=	1,04525	1,49835	0,00394	1,4944	4,5278	1195

k ist im Mittel 1312.10^{-5}.

Die gute Uebereinstimmung der Werte von k zeigt auch hier die Richtigkeit der Annahme, dass dem Jodjodkalium die Formel KJ_3 zukommt.

2. Jodjodbarium.

Während über die Alkalipolyjodide eine grosse Literatur vorhanden ist, existiert über die Bildung von Polyjodiden, der Erdalkalimetalle nur eine Untersuchung von Julius Meyer[1]), der die entstehenden Verbindungen BaJ_4, SrJ_4, CaJ_4 formuliert. Um die Richtigkeit dieser Formeln zu stützen, habe ich folgende Versuche mit Bariumjodid angestellt, die den beim Kaliumtrijodid beschriebenen ganz analog sind. Zur Verwendung kam wieder ein Gemenge aus gleichen Raumteilen Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff. Auch hier muss der Ausdruck

$$k = \frac{[a-(b-x)]x}{b-x}$$

konstant werden, wenn die Grössen auf der rechten Seite die gleiche Bedeutung haben wie im vorhergehenden Falle, nur dass a jetzt Millimole Bariumjodid angibt.

Ich fand

a	g	b	x	b−x	a−(b−x)	k
1,25	0,02952	0,01857	0,00011	0,01846	1,2315	0,0074
1,25	0,04138	0,02619	0,00015	0,02604	1,2240	0,0070
1,25	0,1143	0,07084	0,00043	0,07004	1,1799	0,0072
1,25	0,1600	0,09810	0,00060	0,09750	1,1551	0,0071
1,25	0,2112	0,12715	0,00080	0,12635	1,1236	0,0071
1,25	0,2614	0,15667	0,00098	0,15569	1,0943	0,0069

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 30, 113.

Die Uebereinstimmung der k-Werte beweist die Richtigkeit der angenommenen Polyjodidformel.

Durch meine Versuche ist der Nachweis geführt, dass der Verteilungssatz auch dann in allen Konsequenzen anwendbar ist, wenn eine der beiden flüssigen Phasen, zwischen denen ein Körper zur Verteilung kommen soll, aus einem Gemenge zweier Lösungsmittel besteht.

Lebenslauf.

Ich, Alfred Kurzer, evangelischer Konfession, wurde am 28. Juli 1885 geboren als Sohn des 1896 verstorbenen Gasthofbesitzers Adolf Kurzer und seiner 1895 verstorbenen Frau Emilie, geb. Vogt. Nach dem Tode meiner Eltern kam ich nach Breslau, besuchte zunächst die Wankelsche Vorbereitungsanstalt und später die Oberrealschule zu Breslau, an der ich Michaelis 1906 das Zeugnis der Reife erhielt.

Seit dem W.-S. 1906/07 studierte ich an der Universität Breslau Naturwissenschaften, vor allem Chemie. Das Verbandsexamen bestand ich am 5. VIII. 1908, das Examen rigorosum am 22. II. 1911.

Vom 1. III. 1911 an bin ich Assistent an der agriculturchemischen Versuchs- und Kontrollstation der Landwirtschaftskammer für die Provinz Schlesien, deren Direktor, Herr Prof. Dr. B. Schulze, es mir auch ermöglichte, einige Male während der Universitätsferien in seinem Institute zu arbeiten.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg †, Baumgartner, v. dem Borne, Buchner, Frech, Gadamer, Herz, Hintze, Kowalewski, Kühnemann, Ladenburg, Lummer, Sackur.

Ihnen allen sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.

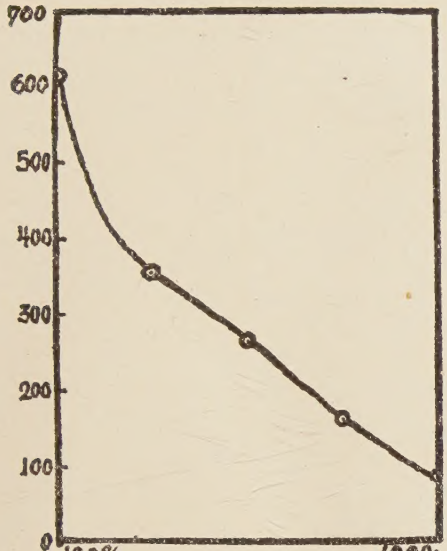

Fig.1.

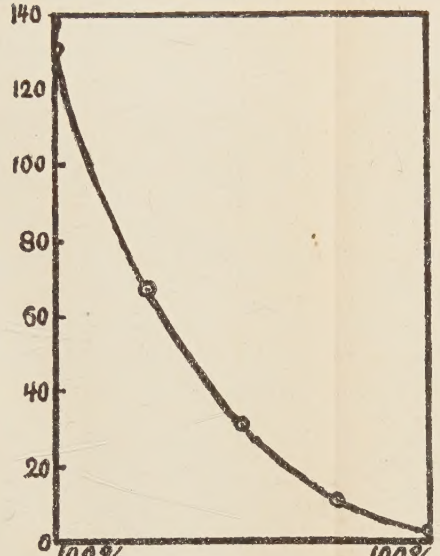

Fig.2.

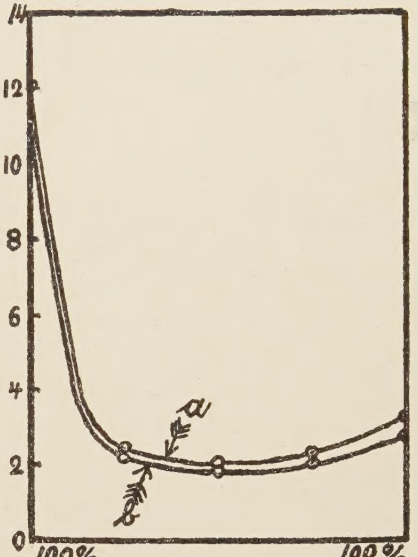

Fig.6.

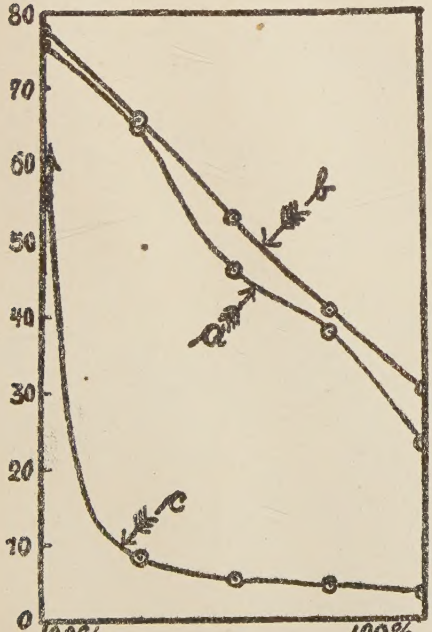

Fig.3. oder $C_5H_{12}O$

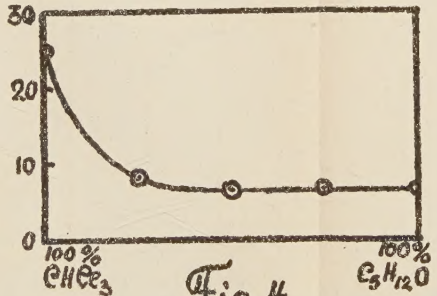

Fig.4.

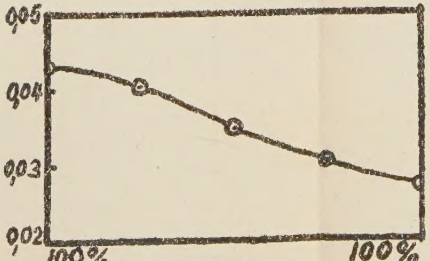

Fig.5.

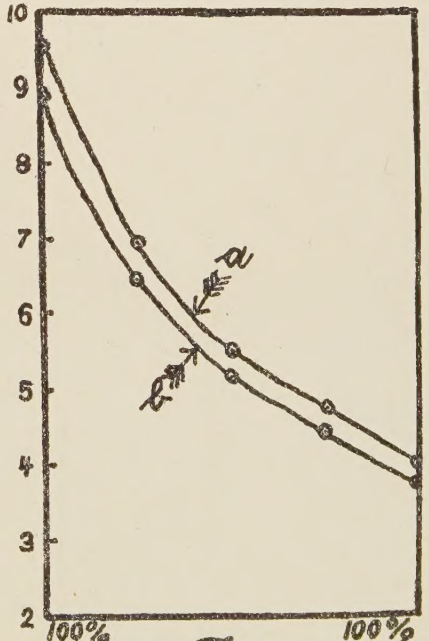

Fig.7.